

アゾキシベンゼン-4, 4'-ジカルボン酸の転位反応

嶋 尾 一 郎

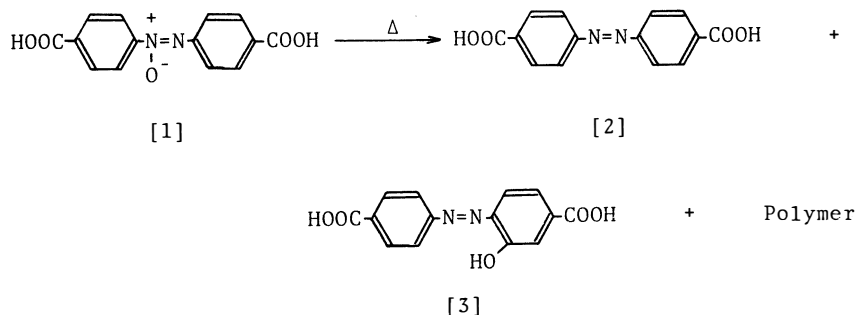
緒 言

アゾキシベンゼンが濃硫酸によって4-ヒドロキシアゾベンゼンに転位し (Wallach 転位), また光によって2-ヒドロキシアゾベンゼンに転位することはよく知られている。著者はこれらのアゾキシベンゼン類の転位反応がその置換基によって大きな影響をうけ, 反応速度だけではなく, 反応の様式も変化することを見い出して来た。¹⁾ しかし置換基の効果に関する研究は不充分であり, それらを正しく評価するにはなお多くの研究が必要である。今回アゾキシベンゼン-4, 4'-ジカルボン酸〔1〕が行なう若干の反応について報告する。

1. 結果と考察

〔1〕の分解点にはいくつかの異った値が報告されている。古くは240℃とされているが,²⁾ Reid と Pritchett は398℃,³⁾ また Shine と Mallory は350~355℃⁴⁾ と報告している。その示差熱分析は355℃と395℃とに発熱的变化があることを示した。従って〔1〕の分解点は355℃である。これは他のアゾキシベンゼン類の分解点 (約250℃)⁵⁾ よりも著しく高い。また次の変化点 (395℃) はアゾベンゼン-4, 4'-ジカルボン酸〔2〕の分解点とほぼ等しい。〔1〕の加熱において360℃近くまでは二酸化炭素の発生は僅かであるが, 360℃以上で相当量の二酸化炭素が発生する。

〔1〕を360℃まで加熱して得られる褐色固体を炭酸カリウム水溶液で抽出し, セルロースカラムクロマトグラフィーを行なった。〔2〕 (収率48%) および 2-ヒドロキシアゾベンゼン-4, 4'-ジカルボン酸〔3〕 (収率8%) の他に黒色樹脂状物が得られた。この際, 対応するヒドロキシアゾキシ化合



N 9.51%。C₁₄H₁₀N₂O₅としての計算値 C 58.74%, H 3.52%, N 9.79%。

2.2 光 転 位

〔1〕2.86 gを8%炭酸ナトリウム水溶液300mlに溶解し、リコーUP-100P 高压水銀灯を用い22℃で15h光照射した。減圧下濃縮し析出する〔1〕のNa塩を濾別し、濾液を上記のようにセルロースカラムクロマトグラフィーで分離精製し〔3〕0.18 gを得た。

この〔3〕を硫酸を触媒としメタノールと加熱し、対応するジメチルエステルを得た。mp 240~241℃。分析値 C 61.03% H 4.49%, N 8.63%。C₁₆H₁₄N₂O₅としての計算値 C 61.16%, H 4.49%, N 8.91%。

このエステルは混融試験およびIRの比較によって、熱分解(2,1)および硫酸との反応(2,3)で得られる〔3〕から導かれるエステルと同一物であることが示された。

2.3 硫酸との反応

〔1〕1.43 gを濃硫酸30mlと90℃で30分間加熱する。冷水中に注ぎ、析出する沈澱を濾過し水洗する。この沈澱をアセトンで抽出し、〔4〕0.37 gを得る。メタノール・水から再結晶した。mp 270℃(分解), 文献値⁷⁾ 273℃。

アセトン不溶物は炭酸カリウム水溶液に溶解し、前述のようにセルロースカラムクロマトグラフィーで分離精製した,〔2〕0.35 gおよび〔3〕0.54 gを得た。

なお別法として、上記のアセトン不溶成分を7.5%水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、亜ジチオン酸ナトリウム3.2 gを加え、90℃で30分間加熱する。冷却し塩酸を加えるとヒドラゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸の白色沈澱が生ずる。沈澱を濾過する。これは空气中で酸化されて〔2〕を生成する。一方濾液を蒸発乾燥し、メタノールで抽出する。抽出物を氷酢酸・無水酢酸(1:1)で110℃ 5h処理する。不溶物を除き、冷水中に注ぐ。減圧下濃縮し残渣を希酢酸から再結晶する。粒状と針状の二種の結晶が析出する。これをそのまま加温すると針状結晶がまず溶解するので手早く濾別する。その残った粒状結晶は4-アセトアミノ安息香酸である。水から再結晶する。mp 261℃, 文献値⁸⁾ 256.5℃。また濾液を冷却すると3-アセトシ-4-アセトアミノ安息香酸が得られた。mp 208~209℃。分析値 C 55.86%, H 4.46%, N 5.82%。C₁₁H₁₁NO₅としての計算値 C 55.69%, H 4.67%, N 5.91%。これは別に合成した3-ヒドロキシ-4-アミノ安息香酸⁹⁾のアセチル化で得られたものと同一であった。

文 献

- 1) I. Shimao, K. Fujimori and S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 546 (1982)
- 2) A. Kirpal, *Ber.*, **30**, 1599 (1897)
- 3) E. B. Reid and E. G. Pritchett, *J. Org. Chem.*, **18**, 715 (1953)
- 4) H. J. Shine and H. E. Mallory, *J. Org. Chem.*, **27**, 2390 (1962)
- 5) I. Shimao and H. Hashidzume, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 754 (1976)
- 6) I. Shimao and S. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2294 (1976)
- 7) I. M. Klotz, H. A. Fiess, J. Y. Chen Ho and M. Mellody, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5140 (1954)
- 8) F. Ullmann and J. B. Uzbachian, *Ber*, **36**, 1801 (1903)
- 9) V. Froelicher and J. B. Cohen, *J. Chem. Soc.*, **119**, 1425 (1921)

Rearrangements of Azoxybenzene-4,4'-dicarboxylic Acid

Ichiro SHIMAO

When azoxybenzene-4,4'-dicarboxylic acid (1) was heated at about 360°C, (1) was phyrolyzed to form azobenzene-4, 4'-dicarboxylic acid (2), 2-hydroxyazobenzene-4,4'-dicarboxylic acid (3) and resinous material. The aqueous solution of sodium salt of (1) was irradiated to give the corresponding o-hydroxyazo compound, Na salt of (3), Treatment of (1) with sulfuric acid at 90°C gove (2), (3), 4'-hydroxyazobenzene-4-carboxlic acid (4) and carbon dioxide.

〔英文和訳〕

アゾキシベンゼン-4, 4'-ジカルボン酸の転位反応

嶋 尾 一 郎

アゾキシベンゼン-4,4'-ジカルボン酸〔1〕を約360℃に加熱すると、〔1〕は熱分解し、アゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸〔2〕、2-ヒドロキシアゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸〔3〕と樹脂状物を生ずる。〔1〕のナトリウム塩水溶液を光照射すると相当する o-ヒドロキシアゾ化合物、〔3〕のNa塩を与える。〔1〕を90℃で硫酸で処理すると〔2〕、〔3〕、4'-ヒドロキシアゾベンゼン-4-カルボン酸〔4〕および二酸化炭素を生成する。

(1982年10月20日受理)